Über die Sinterung von Platin im Zusammenhang mit der Änderung seiner katalytischen Aktivität

---

Inaugural-Dissertation
der
mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der
philosophischen Fakultät
der
Universität Basel
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt von

Carl Bührer

Basel 1930
Druck von Benno Schwabe & Co.

Über die Sinterung von Platin im Zusammenhang mit der Änderung seiner katalytischen Aktivität

---

Inaugural-Dissertation

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung

der

philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Carl Bührer

Basel 1930

Druck von Benno Schwabe & Co.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. Schmid und Dr. A. L. Bernoulli.

Basel, den 10. Dezember 1929.

Prof. Dr. G. Senn, Dekan.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0108

EINLEITUNG.

Vorliegende Arbeit ist auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Alfred Schmid, Basel, entstanden.

Schmid hat, wie er in seiner Arbeit „die Diffusionsgaselektrode" (Enke, Stuttgart 1923) veröffentlichte, ein Prinzip gefunden, um hochwirksame Gaselektroden zu bauen, welche insbesondere den zugeführten Wasserstoff vollständig zur Stromerzeugung aufnehmen.

In Verfolgung dieser Arbeit, und besonders in dem Versuch, die dort erwähnten Möglichkeiten einer praktischen Anwendung entgegenzuführen, hat Schmid zunächst über 100 gleiche Elektroden einer bestimmten Dimension (12 mm äußerer Durchmesser bei 40 mm Länge) hergestellt. Trotz sorgfältiger Befolgung der einmal als best gefundenen Versuchsanordnung zur Herstellung der wirksamen Platinschicht hat es sich gezeigt, daß nicht alle Elektroden die gewünschte Wirksamkeit aufwiesen. Nur etwa 60% gaben die gewünschte Stromausbeute mit einer Toleranz von $\pm 10\%$. Die anderen 40% waren sämtliche unter diesem Toleranzniveau und zwar eine große Anzahl beträchtlich darunter und ca. 5% völlig unbrauchbar, indem sie keinen Strom lieferten.

Die erwähnten brauchbaren Elektroden wurden von Schmid den verschiedensten Laboratorien zur wissenschaftlichen Untersuchung überlassen und sollten namentlich auch zur Messung von Wasserstoffionenkonzentrationen verwendet werden. Viele dieser Elektroden wurden, da sie oft in organischen Flüssigkeiten verwendet wurden, die auf ihrer Oberfläche Rückstände hinterließen, nach der von Schmid angegebenen Methode gereinigt, d. h. leicht im Wasserstoffstrom geglüht. Dabei hat es sich gezeigt, daß Schwierigkeiten auftraten, indem offenbar ein zu großes Erhitzen die Platinhaut verändert hatte. Die Schwierigkeit der Reproduzierbarkeit der Platinniederschläge in Porosität und elektrischer Wirkung, ihre Veränderung beim nachherigen Ausglühen, stellten die Aufgabe, über die Veränderung von Platin bei hohen Tempera-

turen, besonders im Wasserstoffstrom, eingehende Untersuchungen anzustellen, womit sich folgende Arbeit zunächst beschäftigt.

Der Wunsch, die Gaselektrode nicht nur zu Meßzwecken zu verwenden, sondern durch Stromerzeugung einer technischen Anwendung entgegenzuführen, stellte die schwierige Aufgabe, die Platinmenge, die auf einer solchen Elektrode ruht, zu verringern, da auch die dünnsten Niederschläge von Schmid einen Platinverbrauch von ca. 150 g pro Kilowatt bedingt hätten, wodurch eine technische Anwendungsmöglichkeit ausgeschlossen wäre. Die zweite mir gestellte Aufgabe war deshalb, die Verringerung der Platinmenge zu studieren und hierbei auch den schon von Schmid eingeschlagenen Weg der Pyro-Platinierung zu verfolgen und zu ermitteln, mit welcher minimalen Platinmenge eine praktisch verwendbare Stromlieferung noch möglich sei. Unter Pyro-Platinierungen verstehen wir im Folgenden die Abscheidung von metallischem Platin aus einer Lösung von Platinverbindungen durch Wärme. Dieses Problem hängt eng mit der erst gestellten Frage der Strukturveränderung von Platin bei höherer Temperatur zusammen. Der letzte Teil der Arbeit beschäftigt sich demnach damit, die quantitativen Verhältnisse bei der Frage der Verringerung der Platinmenge genau zu untersuchen. Die erhaltenen Resultate übertreffen alle Erwartungen und stellen die Verwendbarkeit der Elektrode zu technischen Zwecken sicher.

Ich möchte auch an dieser Stelle nicht versäumen, Herrn Prof. Schmid für das rege Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte und für die vielen Anregungen, die ich von ihm erhielt, herzlich zu danken.

AUSFÜHRUNG.

I. Kapitel.

Elektrolytische Herstellung von porösen Platinniederschlägen.

Bevor ich die Veränderung von Platin durch höhere Temperatur untersuchte, habe ich es unternommen, zunächst noch einmal die verschiedenen Strukturen, welche bei der elektrolytischen Herstellung von Platinüberzügen nach Schmid auftreten, zu prüfen. Es war dabei die Wirkung jeder einzelnen Versuchsbedingung zu ermitteln, um die Grundstruktur dieser Platinniederschläge möglichst reproduzierbar zu gestalten. Es ist in der Einleitung schon erwähnt, daß Schmid nur eine Reproduzierbarkeit in etwa 60% der Fälle erhielt. Da die Beeinflussung des so abgeschiedenen Platins durch Temperatur selbstverständlich von der zunächst vorliegenden Struktur abhängig ist, war ich bestrebt, die Wirkung der Einzelfaktoren über die von Schmid gemachten Angaben hinaus festzulegen. Obwohl diese Veränderung das eigentliche Thema dieser Arbeit darstellt, läßt sie sich ohne Einbuße wichtiger methodischer Einzelheiten nicht von dem Thema „Gaselektrode" loslösen, da nicht nur die Herstellung poröser Platinniederschläge mit diesem Thema verbunden ist, sondern die elektromotorische Wirksamkeit solcher Elektroden als wichtiges Kontrollmittel der vorliegenden Struktur verwendet worden ist.

Es wurden also zunächst eine größere Anzahl solcher Elektroden hergestellt. Die dazu verwendeten zylindrischen Kohlebecher hatten eine Wandstärke von 2 mm und eine Höhe von 24 mm. Die Apparatur zur elektrolytischen Platinierung war eine ähnliche wie die von Schmid angewandte. Die Kathode ist durch einen schwach konischen Kohlenstab, der leicht in den Kohlebecher eingeschraubt wird, mit dem Rührwerk verbunden und wird mit ca. 200 Touren pro Minute um ihre Achse gedreht. Die Anode bildet ein in ein Glasrohr eingeschmolzener Platindraht. Es wird mit

dieser Anordnung erreicht, daß nur Platin und Kohle mit dem Elektrolyten in Berührung kommen können. Der Elektrolytbehälter taucht in ein siedendes Wasserbad. Der Elektrolysenstrom wird mittelst einer Shuntschaltung einer 4-Volt-Batterie entnommen; ein Milliampèremeter zeigt die momentane Strommenge, ein Knallgas-Coulombmeter erlaubt die Berechnung der Gesamtmenge des abgeschiedenen Platins.

Nach der Elektrolyse werden die Elektroden stundenlang unter mehrfachem Wechseln des Wassers ausgekocht, um auch die letzten Reste von Platinsalz zu entfernen. Zum Schluß werden sie bei 105^0 getrocknet.

Das wichtigste Kriterium für ihre Struktur bildet der Grad der Aktivierung von Wasserstoffgas. Er wird zweckmäßig durch die maximal ohne Polarisation entnehmbare Strommenge bestimmt, wenn die Elektrode als Wasserstoffdiffusionselektrode gebraucht wird. Dabei ist als Gegenelektrode eine Bromelektrode vorteilhaft. Diese besteht aus einem einseitig verschlossenen Rohr von 1,5 cm Außendurchmesser und 15 cm Länge aus ziemlich poröser Kohle, die mit einer gesättigten Lösung von Brom in normaler Salzsäure gefüllt wird. Da es sich zeigt, daß der Flüssigkeitsdruck für die Nachlieferung von Brom nicht genügt, wird am oberen Ende ein Ansatzrohr aus Glas befestigt, das ebenfalls mit dieser Lösung gefüllt wird. Durch Veränderung des Niveaus dieser Bromlösung ist es jederzeit möglich, die Diffusion des Broms der entnommenen Strommenge anzupassen. Durch einen Vorversuch mit einer größeren Wasserstoffelektrode wurde festgestellt, daß bis zu 0,4 Ampère ohne Polarisation aus der Bromelektrode entnommen werden konnten, daß sie also am Polarisationspunkt der normalen Wasserstoffelektroden noch lange nicht voll belastet war. Um den Eigenwiderstand der Bromelektrode möglichst klein zu halten, wird sie an einer Längsseite leicht flach geschliffen und mit Gummiringen an einen prismatischen Graphitstab gepreßt, dessen oberes Ende verkupfert ist. Natürlich müssen die Gummiringe an der Bromelektrode häufig erneuert werden, sie haben sich aber besser bewährt als eine starre Verbindung mittelst Platindraht.

Die Wasserstoffelektrode wird mittelst einer Gummimanschette mit gelindem Druck über ein schwach konisches Glasrohr gepreßt, das mit einem Wasserstoff-Rezipienten in Verbindung steht. Ein Einkitten des Glasrohres wie es Schmid beschreibt, ist bei Drucken,

die nicht über eine Atmosphäre hinausgehen, nicht nötig und in dem Moment unzweckmäßig, wo ein wiederholtes Ausglühen und Prüfen des elektrochemischen Verhaltens gefordert wird.

Der Elektrolyt bestand jedesmal aus 250 cm^3 n Salzsäure. Der Abstand der Elektroden war stets 5 cm.

Fig. 1. zeigt ein solches Elektrodenpaar.

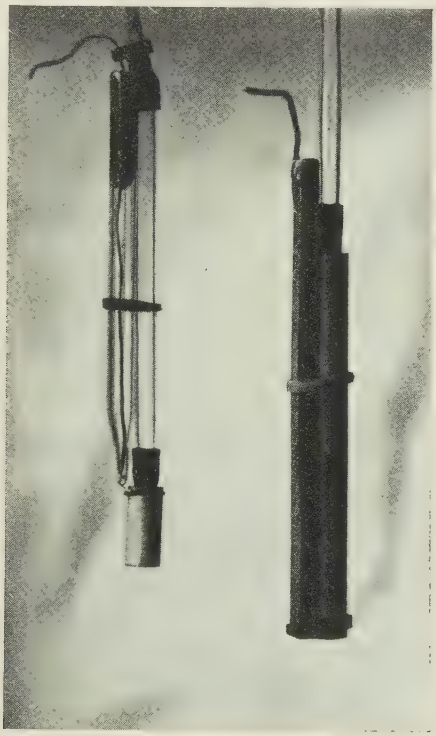

Fig. 1.

Bei der Herstellung der Wasserstoffelektroden war anzunehmen, daß folgende Variablen einen Einfluß auf die Struktur des Platinniederschlages haben können:

1. Kohlensorte,
2. Vorbehandlung der Kohle,
3. Zusammensetzung des Elektrolyten,
   a) Gehalt an Platinchlorid,

b) Gehalt an Schwefelsäure,
c) Gehalt an Zitronensäure,
4. Badtemperatur,
5. Stromdichte,
6. Zeit.

In qualitativen Vorversuchen wurde die Wichtigkeit der einzelnen Variablen untersucht.

Ad 1. Die Wahl der Kohlesorte wird durch das notwendige Postulat der Homogenität stark eingeschränkt. Es zeigte sich, daß nur die Homogenkohle A von Siemens nicht nur makroskopisch rißfrei erhältlich ist, sondern auch bei den meisten Proben eine gute Uebereinstimmung der Gesamtporosität ergab (siehe Porositätsmessungen S. 23). Sie wurde in Stangen von 1,2 cm Durchmesser und 25 cm Länge verwendet, von denen je 24 mm lange Teilstücke ausgebohrt wurden.

Ad 2. Die Vorbehandlung der Kohle hat nur bedingten Einfluß, indem bei ungenügendem Entfernen von Kohlestaub oder ungenügender Entfettung die Niederschläge leicht absplittern. Die Elektroden wurden mit nassem Schmirgelpulver No. 0 so lange abgerieben, bis sie auf weißem Filtrierpapier nicht mehr abfärbten. Hierauf wurden sie eine Stunde lang in 30%iger Natronlauge gekocht und so lange gewaschen, bis das Wasser keine alkalische Reaktion mehr zeigte. Nach dieser Reinigung wurden sie nur noch mit Glas oder reinen Leinenlappen berührt.

Ad 3. Der Gehalt an Schwefelsäure und an Zitronensäure wurde nicht variiert, da die günstigsten Proportionen bereits in der Arbeit von Schmid veröffentlicht sind. Dagegen zeigte es sich, daß der Gehalt an Platinchlorid von ausschlaggebender Bedeutung ist (siehe quantitative Untersuchungen S. 11—12).

Ad 4. Da mit Elektrolyten unter 90° keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden konnten, wurde eine Badtemperatur von 95° beibehalten.

Ad 5. Die Stromdichte ist ohne wesentliche Aenderung der Struktur von 0,8 bis 2,4 Milliampère per cm^2 variierbar. Bei noch geringeren Stromdichten werden die Niederschläge metallisch weiß und dicht, bei größeren schwarz und pulverig (siehe S. 12).

Ad 6. Die Zeit bestimmt bei gegebener Stromdichte die Absolutmenge von Platin. Auch hier zeigte sich, daß innerhalb weiter Grenzen die entnehmbare Strommenge von der Platinmenge un-

abhängig ist und erst bei extremen dicken Schichten ansteigt (siehe quantitative Untersuchungen S. 13).

Bei diesen Untersuchungen wurden also 2 Versuchsbedingungen als wesentlich erkannt, nämlich der Gehalt an Platinchlorid und die Stromdichte, während eine dritte, nämlich die Zeit, vorwiegend praktisches Interesse bietet. Diese drei Variablen wurden zum Gegenstand einer quantitativen Untersuchung gemacht.

1. *Platingehalt.* Da es sich in den vorausgegangenen Versuchen gezeigt hatte, daß aus einer Lösung nicht die theoretisch mögliche Platinmenge als brauchbarer Niederschlag abgeschieden werden kann, indem nach einiger Zeit immer die Bildung von Platinschwarz eintritt, wurden Lösungen mit wechselndem Platingehalt angewandt. Der Gehalt an Zitronensäure und Schwefelsäure wurde nicht variiert, 100 cm^3 des Elektrolyten enthalten in allen folgenden Untersuchungen 10 cm^3 Zitronensäure (1 n) und 12 cm^3 n Schwefelsäure. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Gehalt an Platinchlorid in g	Gehalt an Platin in g	reicht theoretisch für Minuten	Platinschwarz nach Min.	% des bis dahin abgesch. Pt.	Restgehalt in g $PtCl_4$
0,005	0,0029	4,8	sofort	0	0,005
0,015	0,0087	14,3	1	7,0	0,014
0,060	0,0347	57,4	3	5,2	0,056
0,30	0,1738	287	153	53,5	0,140
0,60	0,375	574	415	72,3	0,166

Elektrodenoberfläche 9,24 cm^2, Stromstärke 20 M.A., Badtemperatur 95°, Elektrolytvolumen 100 cm^3.

Man ersieht daraus, daß erst von einer gewissen Konzentration des Platinchlorids an eine brauchbare Abscheidung möglich ist. Der auffallende Sprung zwischen 0,06 und 0,33 g veranlaßte mich, dieses Intervall nochmals zu untersuchen. In Tabelle 2 sind alle andern Versuchsbedingungen dieselben wie in Tabelle 1.

Tabelle 2.

Gehalt an Platinchlorid in g	Gehalt an Platin in g	reicht theoretisch für Minuten	Platinschwarz nach Min.	% des bis dahin abgesch. Pt.	Restgehalt in g $PtCl_4$
0,06	0,0347	57,4	3	5,2	0,056
0,14	0,0811	134	12	9,0	0,127
0,22	0,1274	210	86	41,0	0,130
0,30	0,1736	287	153	53,5	0,140

Eine praktisch verwendbare Elektrolysendauer erhält man also nur, wenn die Konzentration von Platinchlorid 0,12 g in 100 cm^3 überschreitet.

Diese kritische Konzentration hat insofern eine Bedeutung, als es sich herausgestellt hat, daß die besten Niederschläge dann erzielt wurden, wenn nicht mehr als etwa 0,2 g Platinchlorid in 100 cm^3 angewendet wurden. Tabelle 3 zeigt das an einigen typischen Werten.

Tabelle 3.

Elektrolytvolumen 100 cm^3, Stromstärke 20 M.A., Zeit 30 Minuten, niedergeschlagene Platinmenge 0,0182 g, Badtemperatur 95°.

Gehalt an Platinchlorid in g	Maximal entnehmbare Strommenge in M.A.
0,150	85
0,200	120
0,300	90
0,400	80

Es wurde nicht weiter untersucht, womit diese Unterschiede erklärt werden können; sie sind auch nicht streng reproduzierbar. Immerhin ist das Optimum in der Nähe von 0,2 g mehrmals beobachtet worden.

Als Schlußergebnis ergibt sich also, daß es am vorteilhaftesten ist, die Anfangskonzentration zu 0,2 g Platinchlorid zu wählen und das niedergeschlagene Metall durch Zusatz einer Lösung von Platinchlorid soweit zu kompensieren, daß die Konzentration nie unter 0,14 g Platinchlorid per 100 cm^3 Elektrolysenflüssigkeit sinkt.

Im Gegensatz zu dieser Konzentration können die beiden andern Variablen innert viel weiterer Grenzen verändert werden, ohne daß das Resultat wesentlich geändert wird.

2. *Stromdichte.*

Tabelle 4.

Stromstärke in M.A.	Stromdichte in M.A.-cm^2	Zeitdauer in Min.	Platinmenge in g	Maximal entnehmbare Strommenge in M.A.
5	0,541	100	0,0152	80
20	2,164	25	0,0152	110
50	5,41	10	0,0152	50
100	10,82	5	0,0152	Pt. schwarz, haftet schlecht, nicht belastbar

Die beste Stromdichte liegt also bei etwa 2 M.A. per cm^2, doch ist die Struktur von kleinen Schwankungen unabhängig.

Während hier die große Toleranz verständlich ist, war es zunächst auffallend, daß bei der

3. *Variation der Platinmenge* die Stromausbeute nicht proportional dieser wächst.

Tabelle 5.

Stromstärke 20 M.A. Gehalt an Platinchlorid konstant 0,2 g.

Zeit in Min.	Platinmenge in mg	Schichtdicke in mm	Maximal entnehmbare Strommenge in M.A.	Maximal entnehmbare Strommenge in M.A./mg Pt
5	3,03	0,00019	20	6,6
10	6,06	0,00038	55	9,1
20	12,1	0,00076	110	9,1
40	24,5	0,00153	125	5,2
80	48,4	0,00305	120	2,5
160	97,2	0,00621	130	1,3
320	193	0,0122	155	0,8
480	296	0,02	190	0,65

Zur Berechnung der Schichtdicke ist der von Schmid gefundene Wert von 17,2 als spezifisches Gewicht von porösem Platin verwendet worden. Man sieht aus der zweitletzten Kolonne, daß die entnehmbaren Strommengen nicht direkt proportional der Platinmenge sind, sondern am Anfang sehr stark zunehmen und von 0,01 bis 0,1 g Platin praktisch konstant bleiben. Dabei nimmt natürlich die per Gewichtseinheit Platin entnehmbare Strommenge rasch ab (letzte Kolonne). Erst bei extrem dicken Schichten nehmen die entnehmbaren Strommengen wieder zu, erreichen aber per Gewichtseinheit die Resultate dünner Schichten nicht mehr.

Dies wird sofort verständlich, wenn man bedenkt, daß nur die an der Oberfläche liegenden Platinatome, die gleichzeitig mit dem Elektrolyten in Berührung kommen, wirksam sein können.

Merkwürdigerweise zeigt sich auch bei extrem kleinen Platinmengen eine Abnahme der spezifischen Wirksamkeit. Dies ist einer der Gründe, warum bei der später zu besprechenden Verringerung der Platinmenge auf die elektrolytische Platinierung verzichtet wurde.

Als Abschluß dieser Untersuchungen wurde die Reproduzierbarkeit der Leistungen dieser Elektroden gemessen.

5 Elektroden wurden unter den gleichen Bedingungen hergestellt. (Stromstärke 20 M.A., Zeit 40 Min., Gehalt an Platinchlorid konstant 0,2 g.)

Tabelle 6.

	Maximal entnehmbare Strommenge in M.A.	
	unmittelbar nach Herstellung	nach Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 500°
1	140	140
2	110	125
3	130	125
4	80	130
5	110	120

Die Uebereinstimmung der Werte nach dem Erhitzen ist eine befriedigende.

Aus diesen Versuchsserien geht hervor, daß unter genauer Beobachtung der bei der Elektrolyse mitwirkenden Faktoren eine Reproduzierbarkeit der Struktur insofern möglich ist, als es das Mittel der elektromotorischen Stromerzeugung wiedergibt. Die ganze Veränderung des Platins beim Glühen, die unter Umständen elektromotorische Unwirksamkeit nach sich zieht, ist also nur auf die Veränderung bei höherer Temperatur zurückzuführen.

Tabelle 7 zeigt eine typische Belastungskurve einer elektrolytisch hergestellten Elektrode.

Tabelle 7.

Belastung in M.A.	Spannung in Volt	Watt
1	1,08	0,00108
10	1,08	0,0108
20	1,075	0,0215
30	1,07	0,0321
40	1,06	0,0424
50	1,05	0,0525
60	1,04	0,0624
70	1,025	0,0718
80	1,01	0,0808
90	0,99	0,0891
100	0,98	0,0985
110	0,96	0,1056
120	0,94	0,1128
130	0,90—0,85	0,12—0,11
140	Polarisation	

Fig. 2 zeigt graphisch die Ergebnisse von Tabelle 7.

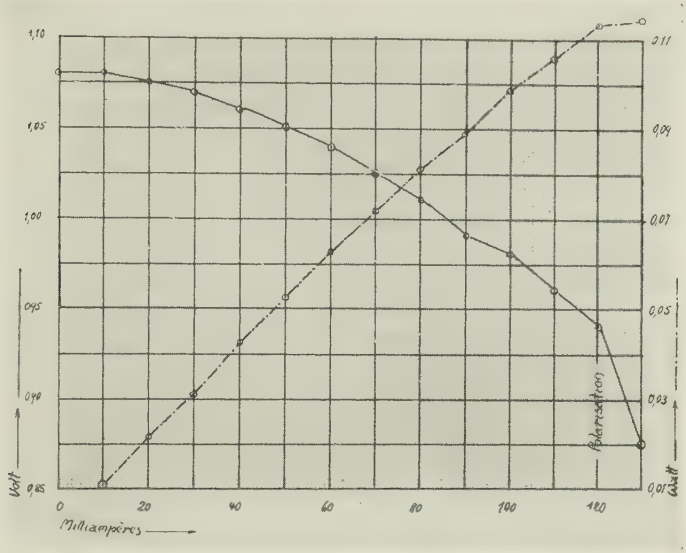

Fig. 2.

II. Kapitel.

Veränderungen des Platins unterhalb 1000°.

Die vorhergehenden Untersuchungen zeigten, daß unter konstanten Bedingungen eine befriedigende Reproduktion der Struktur elektrolytisch niedergeschlagener Platinniederschläge erhalten wird. Nicht vorauszusehen war es, daß ein Glühen der Elektroden im Wasserstoffstrom ihre Leistungsfähigkeit stark und quantitativ nicht genau erfaßbar veränderte. Es wurde bei durchwegs wachsender Aufhellung des Niederschlages sowohl eine Aktivierung wie eine Passivierung beobachtet; erstere hauptsächlich unter 700°, letztere über 700°.

Die *Aktivierung* tritt bei solchen Elektroden ein, die nicht schon vor dem Erwärmen die normale Stromentnahme gestatten. Dabei kann die Verbesserung ein Mehrfaches der ursprünglichen Belastbarkeit darstellen, doch wird dabei die Belastbarkeit von normalen ungeglühten Elektroden nie überschritten. Den Grund dieser Verbesserung sehe ich in zwei Punkten.

1. Eine schlechte Wirksamkeit zeigen nicht genügend getrocknete Elektroden. Das Erwärmen auf weit über 100° entfernt auch das okkludierte Wasser, das bei gewöhnlichem Trocknen unter Umständen noch zurückbleibt.

2. Spuren von Platinschwarz, das für die Wasserstoffaktivierung wenig wirksam ist, gehen nach Beobachtungen verschiedener Autoren (Gutbier, Smith, loc. cit.) schon von 300° an in Platinschwamm über.

Bevor ich auf eigene Versuche der *Passivierung* eingehe, möchte ich erwähnen, was ich in der einschlägigen Literatur darüber vorfand.

Es ist schon lange bekannt, daß die katalytischen Eigenschaften der Metalle in der Hitze weitgehend verändert werden. Pease (J. Am. Chem. Soc. 45, 1196, 2235, [1923]) fand, daß jede Steigerung der Temperatur ein Fallen der Aktivität zur Folge hat, daß aber weiteres Erhitzen auf konstanter Temperatur keinen Einfluß mehr hat.

Hand in Hand mit der Abnahme der Aktivität geht eine Abnahme der Oberfläche und zwar sowohl der makroskopischen wie auch der effektiven (aktiven). Ersteres wurde von Chapmann und Porter (Proc. Roy. Soc. 83 A, 65, [1910]) an einer freihängenden Goldfolie beobachtet, die sich beim Erhitzen zusammenzog. Eine typische Beobachtung für letzteres ist von Briggs veröffentlicht (Proc. Roy. Soc. 100, 97, [1921]). Danach verliert Nickel durch Erhitzen von 300 auf 600° 97% seiner Absorptionsfähigkeit für Gase, ein Zeichen, daß die effektive Oberfläche stark zurückgeht.

Alle diese Erscheinungen werden als Sinterung bezeichnet, wobei aber schon Wöhler und seine Mitarbeiter (Z. f. phys. Ch. 62, 641, [1908]) aussprachen, daß der Einfluß des Sinterns auf die katalytische Fähigkeit zahlenmäßig viel größer ist als der Verkleinerung der Oberfläche entspricht.

Die Sinterung kann schon bei sehr tiefen Temperaturen beginnen: Langmuir beobachtete eine solche an Molybdän schon 2500° unter dem Schmelzpunkt (J. of Phys. Chem. 30, 145, [1926], erwähnt, Originalstelle nicht auffindbar).

Während Platinschwarz sichtbar erst bei 400° beginnt in Platinschwamm überzugehen (Gutbier und Maisch Ber. 52, 1368, [1919]), findet nach Vavon (Compt. rend. 158, 409, [1914]) schon eine erhebliche Abnahme der Hydrogenisationsfähigkeit von Platinschwarz statt, wenn es von 300° auf 350° erhitzt wird. Levi und Haardt (Atti Accad. Lincei (6) 391, 215, [1926]) beobachteten

schon bei weit tieferen Temperaturen eine erhebliche Abnahme der Oberfläche: 0,1 g Platinschwarz hatte danach folgende Oberflächen:

bei	60°	5588 cm²
„	110°	5050 cm²
„	150°	3300 cm²
„	180°	1880 cm²
„	215°	1385 cm²

Während im allgemeinen das Sintern einen kontinuierlichen Vorgang darstellt, in dem Sinn, daß alle Uebergänge möglich sind, treten manchmal auch scharfe Grenzen auf. So fand Thomas (J. of Soc. Chem. Ind. 42, 21, [1923]), daß Nickel, das bei 600° reduziert wurde, noch aktiv ist, während es bei 650° reduziert fast inaktiv wird.

Interessant ist, daß auch beim Sintern Verzögerungserscheinungen auftreten. Nach R. Ch. Smith (J. of Chem. Soc. 123, 2088, [1923]) fängt Platinschwarz, das ein Platinblech berührt, schon bei 300° an sich sichtbar zu ändern, im Tontiegel aber erst bei etwa 500°. O. Feußner (Zeitschrift für Metallkunde 19, 342, [1927]) gibt als Temperatur des beginnenden Sinterns von kompaktem Platin 650° an.

Genaue Untersuchungen über den Zusammenhang von Sinterung und Aktivität stammen von R. Wright und C. R. Smith (J. of Chem. Soc. 119, 1683, [1921]). Sie nahmen als Kriterien für die Veränderung einerseits die katalytische Fähigkeit Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, andererseits die Lösungsgeschwindigkeit für Wasserstoff, die sie sehr einfach durch die Zeit maßen, die das Platinblech nach kathodischem Aufladen in verdünnter Schwefelsäure nach Unterbrechung des Primärstromkreises Strom liefert. Beide Kriterien ändern sich im gleichen Sinn, und zwar findet bis 200° eine schwache Steigerung der Aktivität statt, die die Autoren durch ein Entweichen von okkludiertem Gas deuten. Ueber 200° beginnt ein stetiger Abfall.

Ueber *die Theorie des Sinterns* stellte R. Ch. Smith (J. of Chem. Soc., 123, 2088, [1923]) die Behauptung auf, daß es entweder auf eine Veränderung im Atomgitter oder auf die Bildung einer allotropen Modifikation zurückzuführen sei. Ersteres ist sicher im Falle von Platin nicht der Grund, denn nach Böhm und Niclasen (Zeitschrift f. anorg. Ch. 132, 1, [1923]) hat Platinschwarz dasselbe

Atomgitter wie kompaktes Platin. Osawa (The science reports of the Tohoku imp. univ., Referat Zentralblatt [1925], II, 1332) hat das bestätigt. Beim Nickel könnte die plötzliche Aenderung des elektrischen Widerstandes von dünnen Filmen bei 360°, die von F. H. Constable (Proc. Roy. Soc. London Serie A, 119, 202, [1928]) beobachtet wurde, damit motiviert werden, aber auch hier zeigen röntgenographische Untersuchungen bei allen Nickelsorten dieselben Abstände im Atomgitter. (Z. B. Bredig und Allolio [Z. f. phys. Chem. 126, 41, 1927].)

Eine meines Erachtens zutreffendere Theorie hat G.Tamman aufgestellt. Er führt aus (Z. f. anorg. allg. Chem. 113, 163, [1920]), daß Kristalle nicht die einzigen Bausteine von Metallen sind, daß also die Metalle physikalisch gesprochen nicht homogen sind. Als Beweis sieht er die Bildung von Anodenschlamm bei Elektrolysen und den Zerfall von Blei nach Thiel in einer Lösung von Bleiazetat und Bleinitrat an. Bei höherer Temperatur bilden sich aus diesen vorher nicht kristallisierten Metallteilchen neue Kristalle. Außerdem können bei höherer Temperatur zwei sich berührende Kristalle, auch wenn deren Netzebenen nicht genau übereinstimmen, eine gemeinsame Netzebene ausbilden, wobei ein größerer Kristall entsteht. In der dritten Auflage seines Lehrbuches der Metallographie (1923) weist er S. 112 darauf hin, daß obiger Prozeß dadurch unterstützt wird, daß die Kristallite bei höherer Temperatur, aber noch weit unterhalb des Schmelzpunktes, schon weich werden und durch die erhebliche Oberflächenspannung deformiert werden können.

Erwähnenswert ist noch die Ansicht von R. Suhrmann (Z. f. Physik, 29, 1, [1923]). Er geht davon aus, daß in Metallen immer Gasteilchen als feste Lösung sich befinden, die sich beim Glühen stark ausdehnen und die Kristallite auseinandertreiben. Dies erklärt das von ihm beobachtete Wachsen des Widerstands und die oft beobachtete Erscheinung, daß eine lang geglühte Platinfolie aufgerauht wird.

Bevor die Ansichten der Literatur besprochen und ihre Anwendbarkeit untersucht werden soll, will ich im Folgenden die experimentellen Methoden wiedergeben, die zur Untersuchung der Strukturveränderungen am Platin angewandt wurden.

Um Einblicke in den Mechanismus des Sinterns zu bekommen, wurden vorerst wieder Platinniederschläge untersucht, die elektro-

lytisch auf Kohle abgeschieden waren. Als Kriterien der Veränderungen wurden vier Eigenschaften bei fortschreitender Erwärmung studiert, nämlich:

1. Farbe,
2. Mikrophotographisches Aussehen,
3. Maximale Stromentnahme bei Betätigung als Wasserstoffdiffusionselektrode,
4. Porosität.

Ad 1. Obschon die Aenderung der Farbe die zunächst auffallendste Erscheinung darstellt, konnten keine zahlenmäßigen Zusammenhänge zwischen ihr und den übrigen Eigenschaften gefunden werden. Im allgemeinen ist die Farbe umso heller, je höher die Glühtemperatur war. Es konnte die ganze Skala von fast schwarzen bis zu silberweißglänzenden Niederschlägen erhalten werden (s. Abbildung 3).

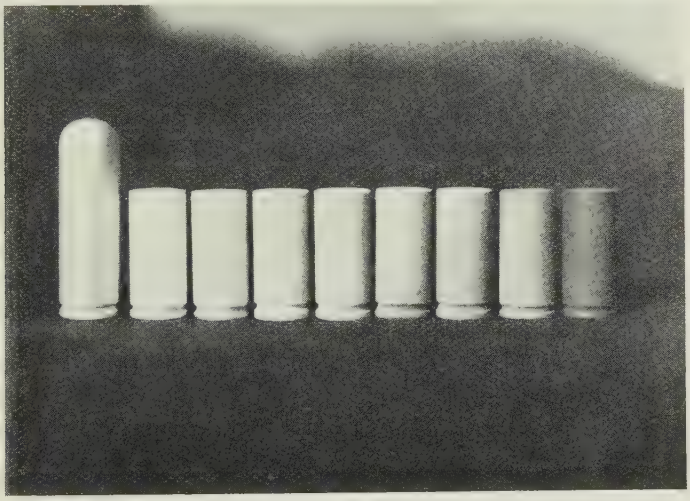

Fig. 3.

Ad 2. Auch das mikroskopische Bild gab keinen eindeutigen Aufschluß. Ungeglühte und geglühte Elektroden sehen bei allen Vergrößerungen fast gleich aus, nur hat der geglühte Niederschlag etwas mehr Glanz als der ungeglühte, wie auch schon makroskopisch festgestellt wurde. Außerdem unterscheiden sich die Niederschläge nicht prinzipiell vom Bild der Kohlenunterlage. Abbil-

dung 4 zeigt eine Kohlenoberfläche vor dem Platinieren, Abbildung 5 eine solche nach dem Platinieren und Abbildung 6 eine solche nach Platinieren und Glühen. Die Aufnahmen wurden bei 117-facher Vergrößerung in streifendem Licht hergestellt.

Fig. 4.

Fig. 5.

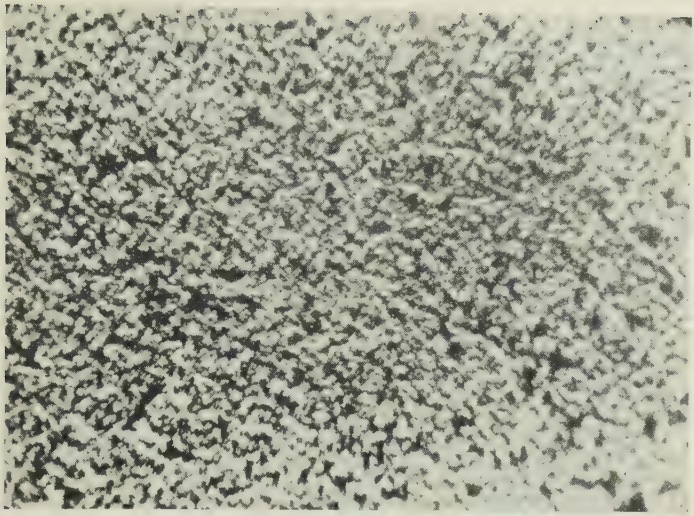

Fig. 6.

Ad 3. Ein einstündiges Erhitzen auf 900° im Wasserstoffstrom setzte die Belastbarkeit der Elektroden durchschnittlich um 54% herab, ein solches auf 1100° um 63% und ein solches auf 1300° um 99%. Diese Zahlen bilden die Mittelwerte aus je 5 Versuchen, die unter sich allerdings ziemlich stark abwichen. Obschon sie also keine strenge Gültigkeit verlangen, sieht man daraus doch, daß eine erhebliche Strukturänderung schon bei 900° eintritt. Wie wir später sehen werden, kommt dieser Tatsache eine große Bedeutung zu.

Ad 4. Es war zu erwarten, daß Porositätsmessungen am besten eine Einsicht in die Veränderung vermitteln. Sie wurden mit der in Abbildung 8 dargestellten Apparatur ausgeführt. Darin bedeuten a) einen Luftrezipienten, der bei offenstehendem Hahn b) dadurch mit Druckluft gefüllt wird, daß in die Flasche c) Wasser eingeleitet wird. Nach dem Schließen von b) kann die Luft nur durch das Rohr d) entweichen, das mit dem Quecksilbermanometer e) in Verbindung steht und dessen Ende von der zu messenden Elektrode f) verschlossen wird. Auch hier läßt sich eine luftdichte Befestigung der Elektrode dadurch herstellen, daß sie über ein schwach konisches Glasrohr geschoben wird, das mit einer Gummimanschette umkleidet ist. Da die Feuchtigkeit der

Luft die Resultate beeinflußt, passiert die Luft vor dem Eintritt und vor dem Austritt aus a) je ein Chlorkalzium-Rohr, außerdem befindet sich am Boden von a) Chlorkalzium. Selbstverständlich beeinflußt auch die Temperatur die Viskosität der Luft und damit

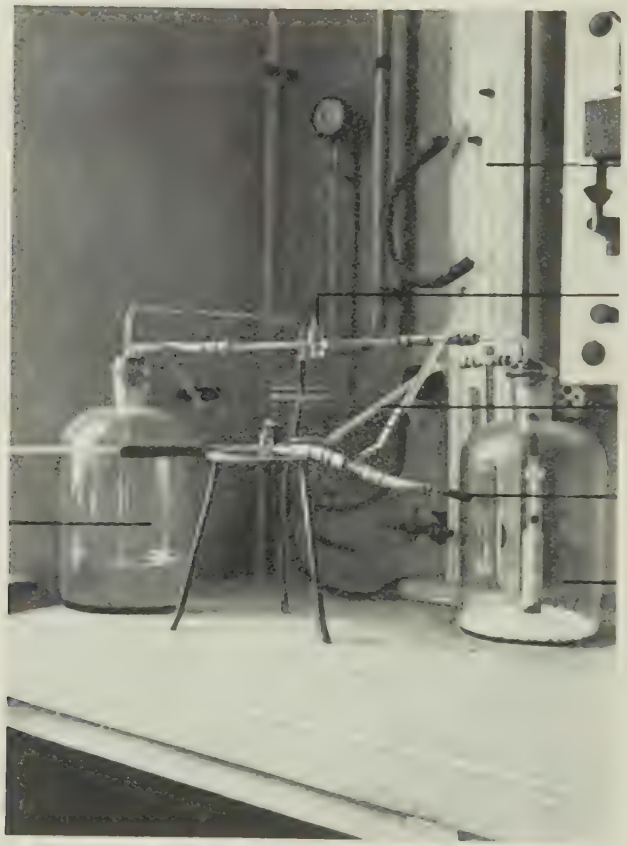

Fig. 7.

scheinbar die Porosität der Niederschläge. Da mir aber kein genügend großer Thermostat zur Verfügung stand, um die ganze Apparatur einzubauen, habe ich nur Messungen gemacht, wenn die Zimmertemperatur 20° C. betrug.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, als reziprokes Maß der Porosität die Zeit zu wählen, die während der Druckabnahme von

30 cm bis 18 cm Quecksilber verstreicht. In einem Blindversuch wurde die Dichtheit der Apparatur geprüft, indem an Stelle von f) ein sicher luftdichter Verschluß angebracht wurde. Es zeigte sich dabei, daß während der praktisch vorkommenden Zeiten die Druckabnahme infolge Undichtheit der Apparatur nur 1—2 mm Quecksilber beträgt. Um zu ermitteln, wie genau die Resultate ausfallen, wurde die gleiche Elektrode sechsmal gemessen und jedesmal frisch befestigt. Ich erhielt dabei folgende Zeiten in Sekunden: 2390, 2490, 2530, 2480, 2470, 2430. Das Mittel aus diesen Werten ist 2465 ± 37, die mittlere Genauigkeit einer Ablesung beträgt also ca. 3%. Zu ihrer Erhöhung wurden alle Messungen doppelt ausgeführt. Die folgenden Zahlen sind daraus die Mittelwerte.

Eine Elektrode zeigte vor dem Glühen (aber nach der Reinigung, bereit zum Platinieren) eine Diffusionszeit von 2420 Sekunden. Nach einstündigem Glühen bei 1200° im Wasserstoffstrom eine solche von 2425 Sekunden, also praktisch dieselbe Porosität. Durch das Aufbringen einer 0,001 mm dicken Platinschicht wurde die Porosität nicht geändert. Je einstündiges Glühen im Wasserstoffstrom ergab folgende Diffusionszeiten.

Bei 700° 2430 Sekunden
„ 900° 2425 „
„ 1100° 2735 „
„ 1300° ca. 5800 Sekunden.

Ein längeres Erhitzen auf derselben Temperatur ändert die Porosität unterhalb 1000° nicht, bei 1100° schwach, während man sie bei 1300° praktisch vollständig aufheben kann, wie Tabelle 8 zeigt. Dabei sind 3 Elektroden nach je einer Stunde Glühen nach dem Erkalten gemessen worden.

Tabelle 8.

	Diffusionszeiten in Sekunden nach Glühen bei		
	900°	1100°	1300°
vor dem Glühen . . .	2310	2510	2480
nach einer Stunde. . .	2320	2615	4950
nach 2 Stunden. . . .	2325	2800	7300
nach 3 Stunden. . . .	2320	2980	ca. 10200
nach 5 Stunden. . . .	2350	3370	—

Zu diesen Versuchen ist zu bemerken, daß bei mehrmaligem Erhitzen desselben Niederschlages leicht ein Absplittern eintritt,

wahrscheinlich dadurch hervorgerufen, daß noch Sauerstoffreste von der Kohle festgehalten werden, die beim Erwärmen die Kohle gerade da verbrennen, wo dieser Vorgang katalytisch begünstigt wird, nämlich an der Berührungsschicht Platin/Kohle. Man vermeidet das am besten, wenn man die Elektroden vor dem Glühen unter Vakuum mit ausgekochtem Wasser tränkt und dann sehr langsam anheizt. Bis das Wasser verdampft ist, ist dann schon alle Luft aus der Apparatur verdrängt, und die Poren füllen sich nur mit Wasserstoff. Aus den Resultaten ersieht man:

1. daß die Erfahrung von Schmid bestätigt wird, wonach ein mehrstündiges Erhitzen auf 1300° die Porosität aufhebt und damit natürlich auch die Verwendbarkeit als Wasserstoffdiffusionselektrode;

2. daß die Aenderung der Porosität aber nicht direkt proportional der bei fortschreitendem Glühen auch abnehmenden maximalen Belastbarkeit ist, wie man das erwarten könnte. Besonders deutlich ist der Unterschied zwischen 700 und 1100°. Daß diese beiden Eigenschaften bei noch höherem Erhitzen gemeinsam dem Werte 0 zustreben, hat seinen Grund darin, daß, wie wir später sehen werden, der Einfluß der Sinterung von einer anderen Veränderung überdeckt werden kann.

Als Quintessenz dieser experimentellen Untersuchungen kann festgestellt werden, daß die elektrochemische Kontrolle über den Zustand des Platins, die als eine spezifische, in der Literatur noch nicht erwähnte Methode hier ihre Anwendung fand, im Zusammenhang mit den parallel untersuchten Porositäten, eindeutig darauf hinweist, daß die Wirkung der Sinterung ausschließlich in der allerfeinsten Struktur des Platins sich zeigt. Nach diesem Versuchsbild gewinnt die schon von Schmid erwähnte Auffassung über den Mechanismus des Sinterns bedeutend an Wahrscheinlichkeit. Sie soll im Folgenden noch erweitert werden.

Schon Schmid hat nachgewiesen, daß die Struktur von elektrolytischen Niederschlägen stets eine mehr oder weniger poröse sei, und daß die Aufnahme von Wasserstoff durch Platin einerseits durch diese Porosität und andererseits durch eine echte Lösung im Sinne van't Hoffs bedingt ist. Vergleichen wir beispielsweise die Aufnahmefähigkeit von Wasserstoff durch Platin mit der von Gasen durch Kohle, so ist die Kohle ein typischer Vertreter der Aufnahmefähigkeit, die durch die oben erwähnte Kapillarstruktur

gegeben ist. Obwohl das Aufnahmevermögen bei der fein verteilten und sehr porösen Kohle ein ausgezeichnetes ist, war es unmöglich, durch Kohle Wasserstoff bis zur elektromotorischen Betätigung zu beeinflussen. Die elektromotorische Aktivierung ist durch eine echte Lösung im Sinne van't Hoffs gegeben, die als reine Legierung angesprochen werden kann. Das Studium der Aufnahme von Wasserstoff durch Platin, das im folgenden Kapitel genauer besprochen werden soll, gibt zusammen mit den vorliegenden Resultaten ein klares Bild über den bei der Sinterung auftretenden Mechanismus.

Ich erweitere zunächst die von Schmid vertretene Auffassung der Porosität dahin, daß diese nicht als eine homogene anzusehen ist, sondern daß es sich bei elektromotorisch abgeschiedenem Platin um ein Gebilde handelt, das am besten mit einem Schwamm verglichen werden kann. Dieses schwammähnliche Gebilde ist dadurch charakterisiert, daß es zunächst von einem groben Kapillarsystem erster Ordnung durchdrungen wird, während das dieses System bildende feste Material ebenfalls nicht selbst kompakt ist, sondern wieder aus einem feinern Kapillarsystem zweiter Ordnung besteht. Außer diesem prinzipiellen Unterschied zwischen einer sichtbaren Porosität und einer feineren des scheinbar kompakten Schwammaterials läßt sich quantitativ keine letzte Scheidung geben. Es könnte also im Prinzip eine Kapillarität dritter oder vierter Ordnung existieren, oder, mit andern Worten, die zuletzt noch im Platin enthaltenen freien Räume können die Größenordnung kolloidaler Verteilung annehmen.

Da die echte Lösung von Wasserstoff im Platin, wie aus der Literatur bekannt (s. S. 28), sehr langsam vor sich geht, ist die elektromotorische Wirksamkeit einer gewissen Gewichtseinheit von Platin abhängig von der Metalloberfläche, die dem Gas zur echten Lösung geboten wird, mit andern Worten von der stufenweisen Feinheit der Kanalsysteme. Die spezifische Stromleistung, die als Kontrollmethode angewendet wurde, hat nichts mit der echten Löslichkeit des Wasserstoffs im Metall zu tun, sondern ist charakterisiert durch die kolloidale Feinheit der Metalloberfläche. Während die im experimentellen Teil beschriebene Diffusionsmethode zur Bestimmung der Kapillarität schlechterdings nur das Kapillarsystem erster Ordnung kontrolliert, gibt die spezifische Leistung der Mengeneinheit des Metalles Aufschluß über die höheren Ord-

nungen der Kapillarität, die ich als Kolloidkapillarität bezeichnen will, um diese durch die Wissenschaft der Kolloidchemie begrifflich festgelegten Unterschiede, die sich einzig auf Größenformationen beziehen, hier gebührend anzuwenden.

Alle durch die Sinterung beobachteten Einflüsse setzen nun in dieser feinen Kolloidstruktur ein, während die Versuche gezeigt haben, daß die Kapillarstruktur erster Ordnung noch nicht oder doch erst später von diesem Vorgang getroffen wird. Bei fortschreitender Erhitzung werden die kolloid verteilten Kanäle also zuerst „gefällt", und damit hat ein und dieselbe Elektrode bei Konstanz aller äußerlich meßbaren Faktoren eine kleinere spezifische elektromotorische Leistung. Es ist dabei nicht verwunderlich, daß auch da, wo die Stromlieferung stark reduziert ist, eine Aenderung der Diffusion von Luft noch kaum eintritt. Es ist aber auch erklärlich, daß die Farbe, die von Veränderungen in viel kleineren Größenordnungen beeinflußt wird, schon eine starke Variation aufweist. Das mikroskopische Bild zeigt ebenfalls nur eine Wiedergabe der Kapillaren erster Ordnung, während der kolloidkapillare Teil davon nicht erfaßt wird und als kompaktes Metall erscheint. Diese Auffassung vermag also die zunächst widerspruchsvollen experimentellen Ergebnisse zu erklären. Ein Ultramikroskop zur visuellen Sichtbarmachung der Kapillarität zweiter Ordnung gibt es nicht. An seine Stelle tritt eben die Stromlieferung als Kontrollmerkmal. Selbstverständlich wird es gewisse Uebergänge zwischen den Größenordnungen der Kapillarität geben, aber das Experimentalbild und der Vergleich mit dem in der Natur vorkommenden Analogon, eben dem natürlichen Schwamm, sprechen dafür, daß eine solche Einteilung in Größenordnungen berechtigt ist. Der Baustoff des natürlichen Schwammes erscheint dem Auge, welches nur seine grobe Porosität zu kontrollieren imstande ist, als kompakte Masse. In Wirklichkeit ist er jedoch mit den feinsten und allerfeinsten Poren durchsetzt.

Als Erläuterung über diese Annahme sei hier festgestellt, daß vorliegende Experimente zu der Annahme berechtigen, daß elektrolytisch abgeschiedenes Platin nicht nur porös ist, sondern daß seine Porosität abgestuft ist und mehrere Größenklassen umfaßt, also gewissermaßen, man erlaube den Ausdruck, eine Quantenauffassung der Porosität.

Jetzt ist es auch verständlich, warum die Reproduktion elektro-

lytisch abgeschiedener Niederschläge auf große Schwierigkeiten stößt, wenn als Kriterium die maximale Belastbarkeit bei Verwendung als Gaselektrode gewählt wird, denn schon kleine Aenderungen der Versuchsbedingungen können unter Umständen diese subtilen kolloiden Zustände beeinflussen.

Außer dem Mittel der Stromerzeugung könnte die Lichtreflexion der Oberfläche, die hier nur qualitativ untersucht wurde, aber soweit mit den gegebenen Erklärungen im Einklang steht, als Reagens für diese kolloidalen Aenderungen weiter bearbeitet werden. Dies ist jedoch eine nicht leichte Aufgabe der reinen physikalischen Messung.

III. Kapitel.

Veränderungen des Platins über 1000°.

Bei dem im vorliegenden Kapitel besprochenen Phänomen handelt es sich nach dem Resultat der Versuche um eine Veränderung der Struktur von scheinbar kompaktem aber in Wirklichkeit kolloidalem Platin. Die im Folgenden zu beschreibenden Versuche haben gezeigt, daß bei einer Ueberschreitung eines gewissen Temperaturintervalls, nämlich bei Temperaturen über 1000°, bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasserstoff, das Platin eine zweite Veränderung erleidet, die einem Schmelzvorgang ähnlich ist und bei der das Metall sich durchgreifend ändert. Es handelt sich dabei um eine Schmelzpunktserniedrigung, die, das sei hier ausdrücklich festgehalten, durch die Anwesenheit von Wasserstoff bedingt ist. Vor der Besprechung der diesbezüglichen Literatur und der eigenen Versuche sei hier Folgendes festgehalten.

Die Anwendung von Wasserstoff ist wie gesagt zur Erzielung des Phänomens notwendig. Ueber die Vereinigung von Wasserstoff mit Platin bestehen die verschiedensten theoretischen Auffassungen, die sich im allgemeinen zwischen der Annahme einer echten chemischen Verbindung, nämlich eines Hydrids, und der einer reinen physikalischen Lösung im Sinne van't Hoffs bewegen. Ohne hier näher auf die zahlreichen Untersuchungen einzugehen, die sich mit dieser Frage beschäftigen, sehe ich keinen Grund für die Existenz einer chemischen Verbindung im engeren Sinne. Welcher Auffassung jedoch beigepflichtet wird, ändert an der Tat-

sache nichts, daß bei der Vereinigung von Wasserstoff mit Platin eine Schmelzpunktserniedrigung des Platins zu erwarten ist.

Die Erwähnung einer diesbezüglichen Beobachtung konnte ich nur an einer Stelle der Literatur finden. M. v. Pirani und A. R. Meyer (Z. f. Elektrochem. 16, 444, [1910]) fanden bei dünnen Platindrähten beim Glühen im Wasserstoffstrom neben einer starken Abnahme der Duktilität eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um 250 bis 300°. Merkwürdigerweise konnten die Autoren dieses Phänomen nur beim strömenden Wasserstoff beobachten. Sie führten das auf die Anhäufung einer Verunreinigung zurück, die vom Wasserstoff z. B. aus den Kautschukteilen des Apparates mitgerissen wird, konnten es aber mit einem Stickstoffstrom in derselben Apparatur nicht reproduzieren.

Ich sehe den Grund dafür, daß diese Beobachtung nicht häufiger gemacht wurde, in der verhältnismäßig langsamen Diffusion von Wasserstoff durch wirklich kompaktes Metall, sodaß in den meisten Fällen ein gesättigtes Hydrid, das eine große Schmelzpunktserniedrigung erwarten läßt, gar nicht entstehen konnte. Obwohl nämlich zu erwarten ist, daß im Gleichgewichtszustand Platin in jeder Modifikation dieselbe Menge Wasserstoff aufgenommen hat, wird das Lösungsvermögen der verschiedenen Modifikationen ganz verschieden angegeben. C. Paal und Ch. Auerswald (Ber. 60, 1648, [1927]) geben für kolloidales Platin ein Lösungsvermögen von 181 Volumina Wasserstoff auf ein Volumen Platin an. Die Angaben über Platinschwarz schwanken beträchtlich. A. Gutbier und O. Maisch (Ber. 52, 1368, [1919]) halten einen Wert von 150 Volumina Wasserstoff ($\pm 10\%$) auf ein Volumen Platin für wahrscheinlich, während A. F. Benton (J. of Am. Chem. Soc. 48, 1850, [1926]) einen Wert von 36, 7 Volumina für richtig hält. Für Platinschwamm nehmen A. Gutbier und O. Maisch (loc. cit.) einen Wert von maximal 1 Volumen Wasserstoff auf ein Volumen Platin an. Endlich finden A. Coehn und H. Baumgartner (Z. f. phys. Chem. 130, 545, [1927]), daß vom kompakten Platin bei Zimmertemperatur nur eine unmeßbar kleine Aufnahme von Wasserstoff erfolge. Bei 1000° ist dieser Wert etwas höher, bleibt aber weit hinter dem bei kolloidalem Platin bei Zimmertemperatur gefundenen Wert zurück, obwohl Wasserstoff bei dieser Temperatur bekanntlich durch Platinblech durchdiffundiert. Die Lösungsgeschwindigkeit ist also selbst da noch sehr

klein, wenn nicht das Metall in einem sehr günstigen Verteilungsgrad vorliegt.

Diese Voraussetzung ist bei elektrolytisch abgeschiedenem Platin, wie wir gesehen haben, in hohem Maße erfüllt. Wohl kann die Kolloidporosität nicht bis zu dieser Temperatur aufrecht erhalten werden, aber selbst die Porosität erster Ordnung verleiht dem Platin eine sehr große Oberfläche. Wie Tabelle 8 zeigt, braucht der Wasserstoff auch bei 1300° trotz der Porosität noch etwa 5 Stunden, um so in das Kristallgitter von Platin einzudringen, daß ein weiches Hydrid entsteht, das durch die Oberflächenspannung unter Schließung aller noch offenen Poren deformiert werden kann.

Um zu beweisen, daß tatsächlich der Wasserstoff dieses Phänomen ermöglicht, wurde versucht, eine Elektrode in einem indifferenten Gasstrom zu glühen. Ich wählte dazu Stickstoff, der einer Bombe entnommen und über erhitztes Kupfer geleitet wurde, um Reste von Sauerstoff zu entfernen. Das Glühen selbst wurde wie bei allen Versuchen mit Wasserstoff in einem Porzellanrohr von 5 cm Durchmesser ausgeführt, dessen Mittelteil in einem gut isolierten Ofen ruhte, der elektrisch mittelst einer schraubenförmig gewickelten Platinfolie geheizt wurde. Zur Temperaturmessung verwendete ich ein Thermoelement, dessen Lötstelle sich in der Mitte des Porzellanrohres befand.

Beim langen Durchleiten von Stickstoff vor dem Anheizen gelingt es, die Luft so vollständig aus dem Rohr zu verdrängen, daß beim Glühen keine sichtbare Oxydation der Kohle eintritt. Trotzdem war der erste Versuch ein Mißerfolg, indem die Porosität nach 5stündigem Erhitzen auf 1300° auf den vierten Teil des vorherigen Wertes zurückgegangen war und nur eine entsprechend schlechte elektromotorische Betätigung erzielt werden konnte. Als Grund nahm ich an, daß von dem Belastungsversuch vor dem Glühen her noch Wasserstoff vom Platin absorbiert war. Damit war wieder die Bildung eines Hydrids möglich. Um diese Möglichkeit in einem zweiten Versuch auszuschalten, wurde eine Elektrode vor dem Glühen eine halbe Stunde mit Sauerstoff umpolarisiert. Mit dieser Elektrode trat das erwartete Resultat ein: Sie verlor nur 11% ihrer Porosität, aber 78% ihrer elektromotorischen Wirksamkeit. Diese Zahlen waren nach den oben gemachten Annahmen zu erwarten, wenn nur Sinterung, analog wie sie unter 1000° auch bei Gegenwart von Wasserstoff auftritt, vorliegt.

Wenn die Elektroden im Luftstrom erhitzt wurden, so verbrannte natürlich der Kohlebecher vollständig, und der Platinbelag blieb als durchsichtige Haut zurück. Diese veränderte sich bei 1300° in Luft nicht sichtbar, wohl aber „sinterte" sie bei Wiederholung des Versuchs mit Wasserstoff zu kugeligen oder walzenförmigen Gebilden zusammen.

Zuerst in der Absicht Platinschichten auch auf anderen Trägermaterialien als Kohle zu untersuchen, wurde die Frage der *Pyroplatinierung* studiert. Ich war zu dieser Methode gezwungen, da mir kein Material bekannt ist, das neben der Porosität der Kohle auch ein ihr ähnliches Leitvermögen besitzt. Damit mußte ich allerdings gleichzeitig auch auf die Möglichkeit verzichten, Aenderungen der Feinstruktur quantitativ zu untersuchen, da, wie wir im vorherigen Kapitel gesehen haben, nur die elektromotorische Betätigung als Gaselektrode quantitative Messungen gestattet. Als Reagens auf Strukturänderungen trat dafür neben dem makroskopischen und mikroskopischen Aussehen die Messung der Leitfähigkeit solcher Metallfilme.

Die Möglichkeit metallisches Platin durch Erhitzen von Platinsalzen zu gewinnen, ist schon sehr lange bekannt. Es lassen sich dabei verhältnismäßig leicht spiegelnde Schichten erzielen. So berichtet Vasserot (Dingl. Jour. 153, 42, [1859]) von einem Verfahren zur Herstellung von Platinreflektoren. Der damalige billige Preis von Platin erlaubte eine ausgedehnte technische Herstellung von Platinspiegeln. Salvétat (Dingl. Jour. 180, 39, [1866]) sagte ihnen eine große Zukunft voraus. In der Folgezeit ist man wieder davon abgekommen, da billigere und bessere Ersatzmaterialien gefunden wurden. Heute werden sie nur noch an wissenschaftlichen Apparaten verwendet, bei denen eine gleichmäßige Reflexion für alle Wellenlängen des Lichtes gefordert wird. Eine andere wissenschaftliche Anwendung von Platinschichten, die durch Reduktion hergestellt werden, bilden die Präzisionswiderstände der physikalischtechnischen Reichsanstalt in Berlin für große Ohmzahlen. In der Z. f. Instrumentenkunde finden sich 1897—1904 einige Hinweise, daß sich diese Widerstände durch ihre Konstanz auszeichnen.

Die meisten Rezepte zur Herstellung solcher pyrogener Platinschichten gehen aus von einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid unter Zusatz von Lavendelöl und einem Flußmittel. Nach

orientierenden Versuchen habe ich für alle im Folgenden beschriebenen Versuche, wo nichts anderes angegeben ist, eine Vorschrift von Kundt verwendet, die etwas modifiziert worden ist. Danach werden 4 g einer 10%igen alkoholischen Lösung von Platinchlorid mit je 3 g Lavendelöl und Venetianischem Terpentin gemischt und das damit bestrichene Trägermaterial bis zur Reduktionstemperatur erhitzt. Der Einfluß der Zusätze scheint mir nach qualitativen Versuchen darin zu bestehen, daß das Venet. Terpentin nur eine physikalische Aufgabe hat, indem es kurz vor der Reduktionstemperatur sehr leichtflüssig wird und eine gleichmäßige Verteilung des Platins ermöglicht, während das Lavendelöl auch chemisch wirksam ist. Letzteres reduziert nämlich Platinsalze langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, was an einer Farbvertiefung und Trübung der Lösung durch kolloidal ausgeschiedenes Platin schon nach wenigen Stunden erkannt werden kann. In der Wärme dagegen verzögert es die vollständige Reduktion, wie folgender einfacher Versuch zeigte: Ein Tropfen einer wässerigen Lösung von Platinchlorid wurde bei 200° schon zu metallischem Spiegel reduziert, während bei Zusatz von Lavendelöl nur eine Verkohlung des Oels stattfand. Damit hängt wahrscheinlich zusammen, daß nur bei Gegenwart von Lavendelöl ein wirklich als Spiegel brauchbarer Belag mit Hochglanz entsteht.

Im Verlauf der Untersuchungen bestätigte sich, was von vornherein anzunehmen war, daß es viel weniger auf die prozentuale Zusammensetzung der Lösung als auf die Wahl des Trägermaterials ankommt. Dessen Einfluß macht sich darin geltend, daß die Struktur der Schicht sowohl von seiner Porosität und Oberflächenbeschaffenheit wie auch von seinem Ausdehnungskoeffizienten abhängt. Auf nicht porösen Materialien entstehen auf glatter Oberfläche spiegelnde aber nicht fest haftende Niederschläge, auf rauher matte aber fest haftende.

Bei Glas speziell wurden folgende Resultate beobachtet:

1. Ein Tropfen einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von Platinchlorid erzeugt einen matten, rissigen und fleckigen Belag, während ein Tropfen der Kundt'schen Lösung vom gleichen Platingehalt einen schönen Spiegel erzeugte, der aber von einem Netz von mikroskopischen Rissen durchsetzt war, wie Abbildung 8 zeigt (ca. 40fache Vergrößerung), wodurch die im Vergleich zu vorigem Versuch kleinere Leitfähigkeit der Schicht erklärlich ist.

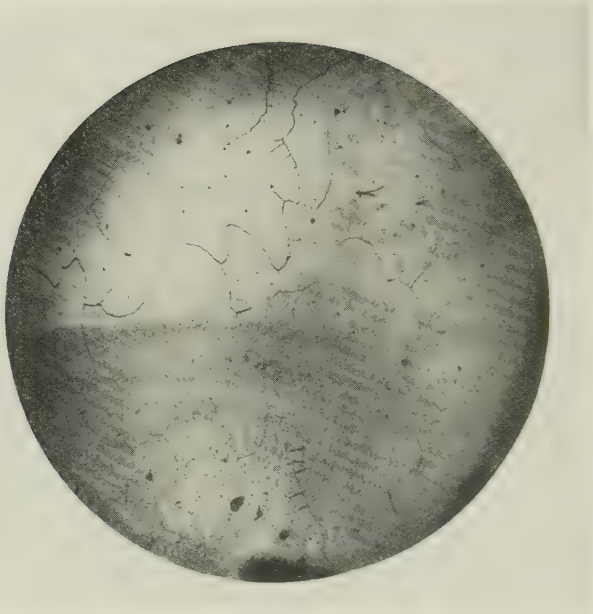

Fig. 8.

2. Auf mit feinstem Schmirgelpulver aufgerauhtem Glas schmiegt sich die Schicht allen Unebenheiten an, sodaß keine spiegelnde Fläche entsteht.

3. Ein mehrfacher Anstrich mit jedesmaliger Reduktion ändert am prinzipiellen Aussehen der Schicht nichts. Die elektrische Leitfähigkeit wächst ziemlich genau proportional der Schichtdicke. Da die angewandten Schichtdicken in der Größenordnung von einigen μ liegen, stimmt diese Beobachtung mit der Angabe von Fréry (Compt. rend. A 187, 819, [1928]) überein, der bis zu einer Schichtdicke von 287 $\mu\mu$ herunter eine lineare Abnahme des Widerstandes feststellte. Bei dieser kritischen Schichtdicke ändert sich nach Fréry das elektrische Verhalten von Platinfilmen, indem sich der Widerstand bei geringeren Dicken nicht mehr linear sondern exponentiell ändert.

4. Beim Erhitzen eines Platinspiegels bis zum Weichwerden des Glases verliert er seinen Spiegelcharakter und wird matt, läßt sich dafür aber schwer mechanisch entfernen.

Der Einfluß des Ausdehnungskoeffizienten ist natürlich dann

besonders wichtig, wenn die Platinschicht zusammen mit dem Trägermaterial geglüht werden soll. Die hauptsächlich in Betracht kommenden Trägermaterialien haben folgende lineare Ausdehnungskoeffizienten:

Quarz	$0{,}54 \times 10^{-6}$
Meißener Porzellan . .	$2{,}4 \times 10^{-6}$
Berliner Porzellan . . .	$4{,}3 \times 10^{-6}$
Glas	$4—10 \times 10^{-6}$
Pythagorasmasse . . .	$4—5 \times 10^{-6}$ [1]
Spezialmasse 100 F . .	$5{,}7 \times 10^{-6}$ [2]
Steatit Br	7×10^{-6} [2]

Da Platin selber einen linearen Ausdehnungskoeffizienten von rund 10×10^{-6} aufweist, war es nicht möglich, einen feuerfesten, nicht porösen Stoff ausfindig zu machen mit einem gleichen Ausdehnungskoeffizienten. Es hat sich aber gezeigt, daß schon mit Materialien, mit einem solchen von über 4×10^{-6} beim Erhitzen auf 1100° in Luft der Widerstand einer Platinschicht sich nur in der zu erwartenden Weise veränderte, daß also der Zusammenhang der Schicht selber durch das Trägermaterial nicht beeinflußt wurde.

Durch Versuche, die mit so hergestellten Platinschichten angestellt wurden, konnte festgestellt werden, daß wie bei elektrolytisch niedergeschlagenen Schichten eine sichtbare Veränderung über 1000° nur bei Gegenwart von Wasserstoff eintrat. Der einzige Unterschied bestand darin, daß der Angriff von Wasserstoff auf die Metallschicht hier noch langsamer erfolgte als im ersten Fall, was leicht mit der geringeren Porosität pyrogen hergestellter Schichten erklärt werden kann.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß bei Anwesenheit von Wasserstoff ein Schmelzen von Platin weit unter dem Schmelzpunkt eintritt. Während es ein Leichtes wäre, platinierte Elektroden vor dieser Veränderung zu bewahren, indem zur Reinigung durch Ausglühen selten Temperaturen über 1000° notwendig sind, haben die im Kapitel II gemachten Versuche gezeigt, daß bei dem häufigen Erwärmen der Elektroden, das zum Reinigen notwendig ist, die Unmöglichkeit vorliegt, den kolloiden Charakter, der zur Erzielung der nötigen Stromdichten notwendig ist, dauernd beizu-

[1]) Firma Haldenwanger, Berlin.
[2]) Firma Steatit, Magnesia A.-G., Berlin.

behalten. Ja, es ist sogar anzunehmen, daß eine solche Elektrode, ohne überhaupt erhitzt zu werden, mit der Zeit ihre kolloidale Struktur einbüßt oder doch zum mindesten verringert.

Ich griff deshalb gern die Anregung von Herrn Prof. Schmid auf, meine Versuche dahin fortzusetzen, Platin auf einen Stoff aufzutragen, dem die kolloidale Struktur eigen ist und von dem wir wissen, daß er sie durch Glühen nicht verliert. Solches Material wären Ton oder tonähnliche Massen, oder aber der Stoff, der schon früher verwendet wurde, nämlich Kohle. Wenn es gelingt, das Platin in monomolekularer Schicht auf eine kolloidalporöse Unterlage aufzutragen, wie sie in der Kohle vorliegt, so tut es nichts, wenn das Platin auch durch Glühen verändert wird, das Trägermaterial als solches garantiert dann eine bleibende feine Verteilung. Die aus diesem Gedankengang hervorgegangenen Versuche sollen im nächsten Kapitel besprochen werden.

IV. Kapitel.

Pyroplatinierung von Wasserstoffelektroden.

Der am Ende des vorigen Kapitels ausgesprochene Gedanke kann jedoch nur so erfolgreich durchgeführt werden, wenn im Gegensatz zu dem früheren Verfahren, bei welchem auf eine Kohleunterlage eine Platinhaut elektrolytisch aufgebracht wurde, das Platin als feinster Ueberzug im Innern der Poren abgeschieden wird und daselbst verbleibt. Diese Versuche müssen also dann umso besser gehen, je geringer die absoluten Metallmengen sind und je weitgehender sie in den äußersten Teilen des Porensystems verteilt sind. Durch das Mittel der Pyroplatinierung, womit Schmid bei früheren Versuchen schon Resultate erzielt hat, wäre also die Bedingung gegeben, die in den Kapiteln 2 und 3 gemachten Erfahrungen zu verwerten. Durch Abscheidung von verdünnten Platinlösungen auf Kohle und nachherige Reduktion wird das Metall feinst verteilt auf ein Trägermaterial aufgebracht, welches ebenfalls eine kolloidale Struktur hat. Während bei den früheren Elektroden die Aufhebung der Kolloidalstruktur des Platins durch Wärme die Elektroden für ihre Verwendung unbrauchbar machte, weil sie gasundurchlässig wurden, sind hier die absoluten Dimensionen der Ueberzüge so klein, daß sie gewissermaßen nur mono-

molekular sind. Je dünner die Platinschichten sind, desto weniger werden sie durch die Wärme verändert. Wenn diese Annahme richtig ist, so muß die zuerst widerspruchsvoll erscheinende Gesetzmäßigkeit auftreten, daß innerhalb gewisser Grenzen bei Verminderung der angewandten Platinmenge eine Steigerung der Wirksamkeit eintritt. Eine pyroplatinierte Elektrode ist vom Standpunkt des hier entwickelten Mechanismus der Sinterung aus gesehen keine zufällige Lösung des Problems, sondern die einzige Lösung, bei der weder Temperatur noch Zeit noch Wasserstoff eine Veränderung der Wirksamkeit hervorrufen, weil die kolloidale Kapillarität im unveränderlichen Trägermaterial festgehalten wird.

Wegleitend bei diesen Versuchen war also der Gedanke, eine sehr verdünnte Lösung eines Platinsalzes dem Kohleträger einzuverleiben und dort zu reduzieren. Wenn dann tatsächlich so vorgegangen wird, daß das Platin willkürlich nur in eine Oberflächenzone der Kohle gebracht wird, so sei betont, daß das nur aus Sparsamkeitsgründen geschieht, indem die tieferliegenden Platinteile, die nicht mehr mit dem Elektrolyten in Berührung kommen, keine stromerzeugende Wirkung haben können. Unter allen Umständen aber saugt der Kohlekörper in einer mikroskopisch lokalisierten Schicht der Oberfläche bis in seine feinste Struktur hinein die Platinlösung auf. Dies wird sehr einfach so erreicht, daß durch ein Erwärmen der Kohle die Luft sämtlicher Poren ausgetrieben wird. Beim Aufbringen der kalten Lösung wird diese begierig eingesaugt, verdampft dabei aber rasch. Durch die Wahl der Temperatur der Kohle kann die Dicke dieser Oberflächenschicht variiert werden. Trotzdem sie schätzungsweise nur ein Zehntel bis ein Hundertstel Millimeter beträgt, bietet sie bei ihrer kolloidalen Struktur doch eine ungeheure Oberfläche. Das auf diese Weise fein verteilte Platin wird in seiner Wirksamkeit weder von der Sinterung noch von der Bildung einer Legierung mit Wasserstoff dauernd beeinflußt, weil die Schichten zu dünn sind, als daß sie zu einer größeren Kompaktheit gebracht werden können.

Die Ausführung der Versuche gestaltete sich folgendermaßen. Ich verwendete die gleichen Kohlebecher wie für die galvanische Platinierung. Sie wurden in offener Flamme auf etwa 200° vorgewärmt, worauf die Platinlösung mit einem gewöhnlichen Pinsel aufgetragen wurde. Als solche eignet sich eine wässerige Lösung von Platinchlorid ohne alle Zusätze am besten. Ihre Konzentration

wurde so gewählt, daß die für eine Elektrode bestimmte Platinmenge in etwa 2 cm^3 enthalten war, womit sich leicht eine gleichmäßige Verteilung erreichen läßt. Die Reduktion erfolgte durch Erwärmen der Elektroden auf etwa 500^0 im Wasserstoffstrom. Obschon die Werte nicht genau reproduzierbar sein können, weil die Eindringtiefe der Lösung stark von der Temperatur der Kohle abhängig ist und diese praktisch nur in grober Annäherung reproduziert und während des Anstreichens konstant gehalten werden kann, geben die in Tabelle 9 zusammengestellten Resultate, die Mittelwerte von je 3 Versuchen, ein gutes Bild der Erscheinungen.

Tabelle 9.

Gehalt der Lösung an Platinchlorid	2 cm^3 davon entsprechen einer Platinmenge von mg	maximale Belastbarkeit als Diffusionselektrode M.A	maximale Belastbarkeit in M.A. per mg Platin
5%	57,9	215	3,71
1,5%	17,38	252	14,5
0,5%	5,79	300	51,7
0,05%	0,58	80	138
0,005%	0,058	nicht belastbar	

Wie man sieht, ist also tatsächlich eine Erhöhung der absoluten Belastbarkeit bei Verringerung der Platinmenge bis auf 5,8 mg eingetreten. Gleichzeitig fällt aber auch bei Vergleich mit Tabelle 5 (Seite 13) die überaus hohe Steigerung der spezifischen Belastbarkeit des Platins auf. Während dort die pro mg Platin entnehmbare Strommenge nicht über 9,1 M.A. hinausgeht, steigt sie hier bis auf 138 M.A., also auf den 15,2fachen Wert.

Tabelle 10 und Figur 9 zeigen eine typische Belastungskurve einer mit 5,8 mg platinierten Elektrode. Es ist dabei im Vergleich mit Tabelle 7 und Fig. 2 (S. 14 15) auffallend, daß die pyrogen er-

Tabelle 10.

Belastung in M.A.	Spannung in Volt	Watt	Belastung in M.A.	Spannung in Volt	Watt
1	1,08	0,0011	140	0,77	0,1078
20	1,01	0,0202	160	0,73	0,1168
30	0,99	0,0297	180	0,68	0,1224
40	0,97	0,0388	200	0,63	0,1260
50	0,955	0,0478	220	0,58	0,1276
60	0,94	0,0564	240	0,53	0,1272
70	0,92	0,0644	260	0,48	0,1248
80	0,90	0,0720	280	0,40	0,1120
90	0,87	0,0783	300	0,30	0,0900
100	0,85	0,0850	320	Polarisation	
120	0,81	0,0972			

zeugten Elektroden ohne Polarisation bis zu einer tieferen Spannung belastet werden können als die galvanischen. Das Maximum der Energieentnahme kann hier sicher erreicht werden, während bei den früheren Elektroden der Polarisationspunkt so nahe an diesem Maximum liegt, daß es nicht sicher bestimmt werden kann.

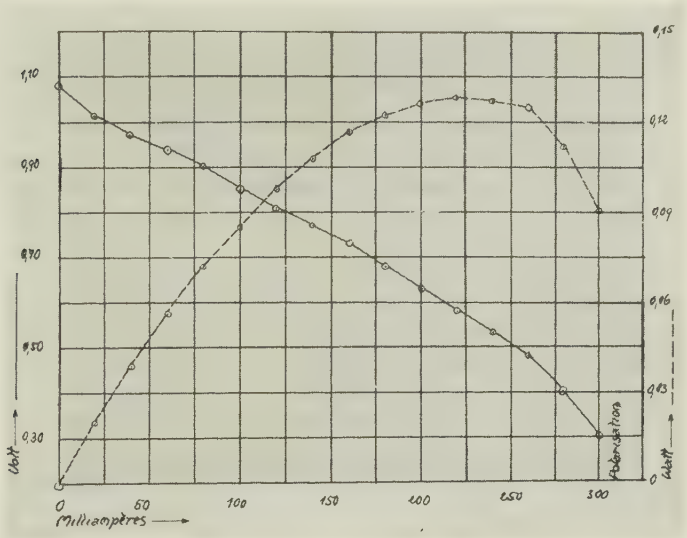

Fig. 9.

Die unerwartete Steigerung der katalytischen Aktivität von Platin veranlaßte mich, in der Literatur Umschau zu halten nach bisher erreichten Werten. Dabei stellte sich heraus, daß keine genauen Zahlenwerte vorliegen. Wohl fehlt es nicht an Methoden, die Aktivität von Katalysatoren zu vergleichen (z. B. Zersetzung von Knallgas oder von Wasserstoffsuperoxyd), aber entweder wird die Menge des Katalysators nicht angegeben, oder sie ist so groß, daß anzunehmen ist, daß er nicht seine volle Wirksamkeit entfaltete.

Einzig bei der Aktivierung des Wasserstoffs bis zur elektromotorischen Betätigung fand ich Zahlen, die einen Vergleich gestatten. S. Sekine (Z. f. Elektrochemie, 34, 250, [1928]) gibt an, daß er aus einem Platinblech von 570 mg 0,5 M.A. entnehmen konnte, wenn es von Wasserstoff umspült war. Vergleicht man

damit den aus Tabelle 5 entnommenen Maximalwert von 9 M.A./mg Platin und den in Tabelle 9 enthaltenen Maximalwert von 138 M.A., so sieht man, daß sich die Zahlen verhalten wie 1 : 10,000 : 152,000.

Diese Steigerung kann natürlich nicht beliebig fortgesetzt werden. Ich halte es, wie aus den vorhergegangenen Betrachtungen erhellt, für höchst unwahrscheinlich, daß ohne die Anwendung von Mischkatalysatoren der Wert von 152 M.A./mg Platin wesentlich überboten werden kann. Auf Grund dessen rechtfertigt sich folgende kleine Berechnung über die atomaren Verhältnisse. 0,08 Amp. × 1 Sekunde = 0,08 Coulombs = $0{,}24 \times 10^{8}$ e.s.E. Da die Ladung eines Elektrons $4{,}77 \times 10^{-10}$ e.s.E. beträgt, stammt diese Elektrizitätsmenge von $5{,}03 \times 10^{16}$ Elektronen. Es werden also in vorliegendem Fall pro Sekunde $2{,}56 \times 10^{16}$ Wasserstoffmoleküle aktiviert. Andrerseits sind in 195,2 g Platin $6{,}06 \times 10^{23}$ Atome, in 0,58 mg also $1{,}80 \times 10^{18}$. 180 Platinatome spalten also pro Sekunde 2,56 Wasserstoffmoleküle, oder mit andern Worten, 100 Platinatome aktivieren pro Sekunde 1,4 Wasserstoffmoleküle bis zur elektromotorischen Betätigung.

Es ist selbstverständlich, daß diese Zahl nur einen statistischen Mittelwert über das Endergebnis der Aktivierung der Größenordnung nach bildet; sie läßt keinen Schluß auf die im Einzelnen zwischen den Atomen und Molekülen sich abspielenden Vorgänge zu.

Bei einer so großen Steigerung der Aktivität tritt natürlich die Frage auf, wie weit die Kohle selber daran mitbeteiligt ist. Eine sogar größenordnungsmäßige Entstellung der Resultate wäre auf 2 Arten möglich. Erstens könnte die Kohle in ihren kolloiden Poren den Wasserstoff physikalisch beträchtlich vorkomprimieren und in einem dadurch „angeregten" Zustand an das Platin weitergeben oder aber sie könnte direkt chemisch wirksam sein nach Art der Mischkatalysatoren.

Da aus Gründen der Leitfähigkeit auf Kohle als Trägermaterial nicht verzichtet werden kann, wählte ich zur Prüfung dieser Frage die andere Möglichkeit, nämlich die örtliche Trennung von Kohle und Platin durch Zwischenschaltung einer Schicht eines anderen Metalles. Als solches wird zweckmäßigerweise wieder ein Edelmetall verwendet, damit nicht bei der Platinierung der Belag wieder teilweise aufgelöst werden kann. Ich wählte Gold, wobei die

Schwierigkeit darin lag, dieses porös abzuscheiden. Nach einigen vergeblichen Versuchen gelang es mir, galvanisch eine Goldschicht von 0,01 mm Dicke herzustellen, die die Porosität der Kohle wohl herabsetzte, aber nicht aufhob. Diese Goldschicht zeigte in Kombination mit der Kohle, wie zu erwarten war, keine aktivierende Wirksamkeit gegenüber Wasserstoff. Um nun sicher zu gehen, daß das Platin sich nur an solchen Stellen abscheidet, wo die Kohle von Gold bedeckt ist, wurde auch die Platinschicht galvanisch erzeugt, wobei die Elektrode vorher unter Vakuum mit Wasser gefüllt worden war, damit möglichst keine Platinlösung in die Poren eindringt. Die so hergestellte Elektrode erwies sich unter Berücksichtigung der verringerten Porosität als genau so wirksam wie wenn die Goldschicht nicht da wäre. Sie war bis 80 M.A. ohne Polarisation belastbar.

Damit ist eine chemische Mitwirkung der Kohle widerlegt. Die direkte physikalische Mitwirkung ist nur unwahrscheinlich gemacht, denn es ist denkbar, daß die von der Kohle angeregten Wasserstoffmoleküle eine so lange Lebensdauer aufweisen, daß sie nach Durchdringung der Goldschicht noch angeregt sind. Ohne hierauf weiter einzugehen, muß aber auf die ungeheure indirekte Rolle der Kohle bei den hochwirksamen Elektroden mit minimaler Platinmenge nochmals hingewiesen werden, denn sie garantiert durch ihre gleichbleibende Struktur, daß diese kleinsten Platinmengen in denkbar bester Ausbeute zur Wirkung kommen. Eine so kombinierte Elektrode arbeitet also, als ob sie einesteils ganz aus Edelmetall bestünde, anderesteils aber hat sie die Eigenschaft, daß die für die Wirksamkeit der Elektrode entscheidende Feinporosität durch keine Erwärmung zerstört werden kann, da wir wissen, daß die Kohle durch Erwärmen ihre Aktivität nicht einbüßt, sondern eher steigert. In der Verbindung dieser beiden Elemente liefert also jeder Teil seine eigene wertvolle Eigenschaft, wobei die ihm nicht eigene Eigenschaft jeweils vom andern Partner übernommen wird. Die Kohle bekommt die elektromotorische Aktivität vom Platin und garantiert ihrerseits dafür, daß die Porosität durch Erwärmen nicht aufgehoben werden kann. Das Platin liefert die elektromotorische Wirksamkeit und erhält dafür seine bleibende Feinstruktur, die es allein nicht aufrechtzuerhalten imstande wäre. Deshalb sehe ich in der Zusammenwirkung von Kohle und Platin doch eine Steigerung der katalytischen Kräfte

auf ein Maximum. Dieser Kombination, die sich hier an dem Beispiel der Gaselektrode als äußerst wirksam erwiesen hat, kommt aber prinzipielle Gültigkeit zu, und sie dürfte in vielen katalytischen Anwendungen der Platinmetalle reiche Anwendung finden.

V. Kapitel.

Technischer Ausblick.

Nach vorliegenden Rezepten ist die Technik der Herstellung solcher Elektroden eine äußerst einfache geworden. Durch Anwendung von geeigneten Konzentrationen der Platinlösung ist der günstige Verteilungsgrad des Metalles ohne weiteres garantiert, und durch die zur Reduktion angewandte Erwärmung findet eine so innige Verbindung zwischen Platin und Kohle statt, daß es bei Versuchen, die hier nicht reproduziert werden sollen, außerordentlich schwierig war, das Platin wieder quantitativ aus der Kohle herauszulösen, auch wenn sie vorher pulverisiert wurde. Als Trägermaterial kann im Prinzip jede Kunstkohle dienen, die die Feinheit ihrer Struktur auch dann nicht verliert, wenn sie ganz oder teilweise graphitiert wird, was nebenbei große Vorteile mit sich bringt. Eine graphitierte Elektrode ist nämlich viel weniger oxydationsempfindlich und kann deshalb sowohl zur Reduktion wie zu einer späteren Reinigung in der offenen Flamme erhitzt werden. Die Haltbarkeit einer solchen Elektrode ist eine unbeschränkte, unter der Bedingung, daß sie von Katalysatorgiften ferngehalten wird. Sie kann jederzeit ohne vorherige Aktivierung wieder in Gebrauch genommen werden. Trotz der geringen Menge Platin ist dessen Verteilung an der Oberfläche eine so regelmäßige, daß geringe Mengen Halogen die Elektrode noch nicht umpolarisieren. Auch gegen mechanische Verletzung zeigt sich die Elektrode als sehr unempfindlich. Die innige Verbindung von Kohle und Platin wird nicht gelockert, wenn die Elektrode nach dem Platinieren mit einem wollenen Lappen oder sogar mit feinstem Poliermittel auf Hochglanz poliert wird, wodurch wegen Verschmierung der gröberen Oberflächenporen die Aktivität noch etwas gesteigert wird.

Diese eben geschilderten Eigenschaften, zusammen mit der geringen Platinmenge, welche zur Möglichkeit einer Stromentnahme notwendig ist, öffnet der Anwendung einer solchen Elek-

trode ein interessantes technisches Feld. Dies ist heute von besonderer Aktualität, seitdem die Entwicklung der Ferngasleitung dem Problem der Umwandlung von Wasserstoff in Energie eine neue Bedeutung gegeben hat. Die Erzeugung von 1 Kilowatt erfordert nur noch eine Platinmenge von 4,6 g (vergl. Seite 6).

Zusammenfassung der Resultate.

1. Auf Grund von Veränderungen, die an elektrolytisch abgeschiedenem Platin bei höherer Temperatur beobachtet wurden, wird das Problem gestellt, die Veränderungen von Platin bei unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperaturen eingehend zu untersuchen.

2. Da dieses Phänomen namentlich an nach Schmid porös hergestellten Niederschlägen beobachtet wird, wird zunächst die Reproduzierbarkeit solcher Niederschläge bearbeitet. Dabei wird als neu die Wichtigkeit des Gehaltes des Elektrolysenbades an Platinchlorid hervorgehoben und belegt.

3. Schon die Vorversuche ließen erkennen, daß bei Gegenwart von Wasserstoff bei Temperaturen unter 1000° ein prinzipiell anderer Vorgang vorliegt, als bei Behandlung solcher Niederschläge über 1000°.

4. Die experimentellen Untersuchungen, bei denen neben der Porosität, der Farbe und des mikroskopischen Bildes besonders die spezifische Stromerzeugung als neues Kontrollmittel der Struktur Anwendung findet, ergeben, daß die Veränderung durch wechselnde Porosität der Niederschläge erklärt werden kann.

5. Das Versuchsbild berechtigt zu der Annahme, daß die Porosität von Platin in Porositäten verschiedener Ordnung aufzuteilen ist.

6. Bei Temperaturen unter 1000° wird nur die feinste, in der Arbeit als kolloidal angesprochene Porosität beeinflußt, wodurch die spezifische elektromotorische Leistung wesentlich reduziert wird, während das mikroskopische Bild und die Diffusion von Luft eine Veränderung der gröberen Poren nicht erkennen lassen. Die Veränderung der Farbe bestätigt eine Veränderung der Feinstruktur.

7. Bei der Veränderung über 1000° wird der oben geschilderte Vorgang bei Gegenwart von Wasserstoff durch eine zweite Erscheinung überdeckt, die von der ersten wesensverschieden ist.

Ohne daß darüber eine Entscheidung getroffen wird, ob dieser Wasserstoff legiert oder chemisch gebunden wird, tritt eine einer Schmelzpunktserniedrigung ähnliche Strukturveränderung ein, die sämtliche Poren des Metalles schließt. Dieses Phänomen wird auch an vom Trägermaterial losgelösten galvanischen Platinschichten und an pyrogen auf feuerfestem Material abgeschiedenen Platinbelägen untersucht.

8. Da diese Erscheinungen zu der Erkenntnis führen, daß die zur Stromerzeugung wichtige kolloidale Kapillarität schon durch niedere Temperaturen beeinflußt wird, wird der Versuch unternommen, Platin in feinster Form auf ein kolloidalporöses Trägermaterial aufzubringen, das dieser Veränderung durch Temperatursteigerung nicht unterliegt. Dazu ist wieder Kohle verwendet worden.

9. Die Richtigkeit dieser Auffassung wird dadurch bewiesen, daß die Wirksamkeit einer solchen Elektrode innerhalb gewisser Grenzen durch die Verminderung der Platinmenge zunimmt.

10. Das Optimum der Leistung wird bestimmt und ein Maximalwert der Stromlieferung durch die Gewichtseinheit katalytischen Platins gefunden.

11. Die Rolle der Kohle bei Kohle-Platin-Gaselektroden wird dahin festgelegt, daß sie die Aktivierung von Wasserstoff im engeren Sinne wahrscheinlich nicht begünstigt, wohl aber im weiteren Sinne durch ihre unveränderliche kolloidale Struktur.

12. Die Technik der Herstellung und Behandlung von so hochwirksamen Kohle-Platin-Kombinationen wird besprochen.

Curriculum vitae.

Ich, Carl Hans Bührer, wurde am 16. Dezember 1904 als einziger Sohn des Dr. med. C. Bührer aus Basel und seiner Gattin Helene geb. Kehlstadt in Basel geboren. Meine ganze Schulzeit verbrachte ich in Basel, wo ich die Primarschule, das untere Gymnasium und die obere Realschule durchlief. Letztere verließ ich am 26. September 1923 mit dem Maturitätszeugnis, das mir die Aufnahme der Studien an einer Hochschule ermöglichte. Ich immatrikulierte mich zunächst an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich an der Abteilung für Chemie. Während meines dortigen 4jährigen Aufenthaltes arbeitete und hörte ich bei den Herren Professoren Staudinger, Kuhn, Treadwell, Baur, Boßhard, Fierz, Scherrer, Rudio, Polya, Kummer, Niggli, Schlaepfer, v. Gonzenbach und Winterstein. Im Verlauf dieser Zeit gewann die physikalische Chemie immer mehr mein Interesse. Am 2. November 1927 verließ ich die E. T. H. nach der regulären Absolvierung des Studienplanes mit dem Diplom eines Ingenieurchemikers. Auf Wunsch meiner Eltern kam ich wieder nach Basel, wo ich mich an der hiesigen Universität immatrikulierte, in der Absicht, meine Studien hauptsächlich auf dem Gebiet der physikalischen Chemie fortzusetzen. Ich fand dabei volles Verständnis und wertvolle Unterstützung, besonders bei den Herren Professoren A. L. Bernoulli und A. Schmid, welch letzterer die Freundlichkeit hatte, die Leitung vorliegender Dissertation zu übernehmen. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle speziell diesen beiden hochverehrten Lehrern, im Weitern aber auch allen Dozenten der früheren Semester, herzlich zu danken.